

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2412837 C3

⑤ Int. Cl. 4:
C11D 3/12

②1 Aktenzeichen: P 24 12 837.8-41
②2 Anmeldetag: 18. 3. 74
④3 Offenlegungstag: 31. 10. 74
④4 Bekanntmachungstag: 18. 5. 78
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 12. 10. 89
Patentschrift weicht von Auslegeschrift ab

GB 1473201
GB 1473202

DE 2412837 C3

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

13.04.73 AT A3277-73 17.09.73 AT A8001-73
09.11.73 AT A9449-73

⑦3 Patentinhaber:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑥1 Zusatz in: P 24 12 839.0

P 24 12 836.7
P 25 44 035.1
P 25 44 019.1
P 25 44 242.6
P 25 39 071.0
P 25 38 233.6
P 25 07 926.9

⑥2 Teil in:

P 24 62 497.3
P 24 62 709.6
P 24 62 958.1

⑦2 Erfinder:

Schwuger, Milan J., Dipl.-Chem. Dr., 4019 Monheim,
DE; Smolka, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 4018
Langenfeld, DE; Rostek, Manfred, 4000 Düsseldorf,
DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
ir. Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 10 99 511
DE-PS 10 38 017
DE-PS 10 38 016
DE-PS 10 38 015
DE-PS 3 13 526
DE-AS 10 99 513
DE-AS 10 99 512
DE-AS 10 98 928
DE-OS 25 39 110
DE-OS 25 35 792
DE-OS 25 19 815
DE-OS 24 33 485
DE-OS 24 22 655
DE-OS 23 36 182
DE-OS 23 34 899
DE-OS 23 33 068
DE-OS 22 04 842
DE-OS 21 43 771
DE-OS 21 27 754
DE-OS 20 56 813

DE-OS 20 55 423
DE-OS 20 28 727
DE-OS 17 92 618
DE-OS 16 67 620
DE-OS 16 17 058
FR 21 93 081
GB 10 50 204
GB 6 88 466
GB 4 61 221
GB 4 01 413
GB 3 39 355
GB 1 32 511
US 37 16 488
US 36 61 789
US 36 50 967
US 32 54 034
US 32 06 408
US 31 54 494
US 31 12 176
US 30 33 641
US 29 93 867
US 28 82 244
US 28 82 243
US 24 11 090
US 22 13 641
US 14 19 625
JP 1 78 488
JP 1 119-51
JP 1 88 551
JP 41 640-74
IT 6 62 948

C.A., Vol.74, 1971, 25356p;
Chem. Ind., 32, 8, 13. April 1909, S.197;
Chem. Zentralbl., 78, 1970, S.1644/1645;
Revista De Chimie, 22, No.1, 1971, S.31-38;
Z.: phys. Chem., 252, 1973, 1/2, S.15-32;
Fette-Seifen-Anstrichmittel, 74, 5, 1972, S.293-300;
Austauschadsorption in Theorie u. Praxis, R.
Griessbach, Akademie-Verlag Berlin,
1957, S.25,240,241;
Appl. Clay Mineralogy, RALPH.E.GRIM,
McGraw-Hill Book Co., 1962, S.322,323,332-337;
Molekular-siebe, O.GRUBNER u.a.: VEB Deutscher
Verlag der Wissenschaften;
Berlin, 1968, Bd.12, S.145-149;
F.HELFFERICH: Ion Exchange, McGraw-Hill Book
Co., 1962, Chap.2, S.10-13,285,574-577;

Weitere Bibliographieangaben siehe Rückseite

DE 2412837 C3

⑤4 Mittel zum Waschen bzw. Bleichen von Textilien unter Einsatz kristalliner wasserunlöslicher Silikate, ihre
Herstellung und ihre Verwendung

BUNDESDRUCKEREI 08. 89 908 241/415

50

Molecular-Sieves, CH.K.HERSH: Reinhold Pub., N.Y.,
1961, S.55-57;
IonExchange in the Proc. Ind., E.HOINKIS, H.W.LEVI:
Soc. of Chem. Ind., London, 1970, S.339-349;
Iwa-nami's Dictionary of Phys. and Chem.,
15.1.62, ref.4, S.536;
Die silicat. Tonminerale, Dr.K.JASMUND: Verlag
Chemie GmbH, Nr.60, 1955, S.88/89;
J. Appl.Chem., 9, 1959, S.422-429;
J. Chem. Soc. of Jap.,

66, 1963, S.22-24;
J. Soc. of Chem. Ind., Jap., Vol.43, 1940, Nr.10,
S.303,304B;
Neuzeitl. Seifen u. seifenhaltige Waschmittel,
R.KRINGS: Verl. v. B.F.Voigt, Leipzig, 2.Aufl., S.134;
Soap and Sani- tary Chem., 1945, M.A.Lesser,
S.37-40;
Tenside- Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe,
Dr.K.LINDNER: Wiss. Verlagsges.mmbH, Stuttgart,
1964, S.1827,1828, 1185;
N.Jb. Miner. Abh., Veränderungen am Mont-
morillonit,
H.M.KÖSTER, E.E.KOHLER, J.KRAHL, J.KRÖGER u.
K.VOGT: Stuttgart, 1973, S.83-100;
REMY: Lehrb. d. Anorg. Chem., Bd.I, 1960, S.608-610;
RÖMPP: Chem.- Lex., 1966, Sp.625/626;
RÖMPP: Chem.-Lex., 1966, Sp. 7323-7326;
Schwarz-Perry-Berch: Surface Active Agents and
Detergents, Vol.II, Intersci. Pub. Inc., N.Y., 1958,
S.297-200;
Angew. Chem., 87, 1975, Nr. 18, S.659-667;
SÖFW, Nr.2, 1955, S.28-30;
SÖFW, 98, 1972, S.869-875;
Molekular Sieve Zeolites-I, Am. Chem. Soc., 1971,
S.367-376;
ULLMANN: Encyklopädie d. techn. Chem., 3.Aufl.,
1967, Bd.18,

Bekanntlich enthalten im Haushalt, in gewerblichen Wäschereien und in Betrieben der Industrie benutzte Wasch- bzw. Bleichmittel vielfach Mengen an kondensierten Phosphaten, insbesondere an Tripolyphosphat, die zu einem wesentlichen Teil für die gute Wirkung dieser Mittel verantwortlich sind. Der Phosphatgehalt wird in der Öffentlichkeit in Zusammenhang mit Fragen des Umweltschutzes kritisiert: Dieses über das Abwasser in Flüsse und Seen gelangende Phosphat wird für die Eutrophierung der Wässer, d. h. für eine Steigerung des Algenwachstums und des Sauerstoffverbrauchs, verantwortlich gemacht. Man ist daher bestrebt, das Phosphat aus Wasch- und Bleichprozessen bzw. aus den dazu benutzten Mitteln zu entfernen oder seinen Anteil wesentlich zu verringern.

Diese Aufgabe hat in der chemischen Industrie der ganzen Welt große Forschungsaktivitäten ausgelöst, und man hat unter den bekannten bzw. eigens für diesen Zweck synthetisierten organischen Komplexbildnern nach brauchbaren Phosphatsubstituten gesucht. Bisher ist es nicht gelungen, eine Verbindung aufzufinden, die hinsichtlich des Waschvermögens, des Komplexvermögens und der ökologischen Unbedenklichkeit den gestellten Anforderungen genügt.

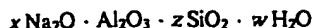
Man hat auch organische wasserunlösliche Ionenaustauscher als Phosphatsubstitute heranzuziehen versucht.

Die deutsche Offenlegungsschrift 16 17 058 beschreibt die Verwendung wasserunlöslicher Cellulose-derivate, insbesondere phosphoryllierter Baumwolle, und die deutsche Offenlegungsschrift 20 55 493 die Verwendung wasserunlöslicher, kationenaustauschender vernetzter Polymerisate beispielsweise aus Divinylbenzol und Polyacrylsäure beim Waschprozeß.

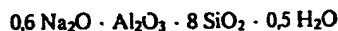
Der Einsatz wasserunlöslicher, zum Binden der Härtebildner des Wassers befähigter anorganischer Verbindungen ist lange bekannt. (Insbesondere ist Bentonit hierfür vorgeschlagen worden.) Die Verwendung von Bentonit, der als ein wasserhaltiges Alumosilikat, das 5–10 Gew.-% Erdalkalimetalloxide enthält, beschrieben werden kann, liefert aber keine befriedigenden Ergebnisse, weil die Waschwirkung des Bentonits gering ist. Im übrigen wurden Ablagerungen auf den gewaschenen Textilmaterialien bemängelt, die bei Einsatz von Bentonit und anderen anorganischen Füllstoffen, mit welchen Bentonit oft in einem Atem genannt wird, beobachtet wurden.

Unlösliche Silikate wurden auch gemäß der US-Patentschrift 31 54 494 bereits beim Bleichen von Textilmaterialien mit eingesetzt. Für die neben vielen anderen Stoffen erwähnten hydratisierten Natrium- und/oder Calciumalumosilikate wird jedoch weder eine nähere Charakterisierung angegeben noch der Einsatz durch ein Beispiel illustriert. Auf ein ganz besonderes Bindevermögen für die Härtebildner des Wassers kam es nicht an, denn die im Sinne der US-Patentschrift geeigneten Calciumalumosilikate weisen natürlich überhaupt kein Calciumbindevermögen auf.

Aus der DT-OS 21 43 771 ist ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Reinigungsmitteln bekannt, die im wesentlichen zum Reinigen von keramischem Material bestimmt sind, aber auch zum Waschen von Textilien befähigt sein sollen. Diese Reinigungsmittel enthalten neben großen Mengen Phosphaten Natriumalumosilikate der Formel



worin x einen Wert von 0–2, z einen Wert von 4–16 und w einen Wert von 0,3–4 aufweist, als Mittel zur Verhinderung der Korrosion und Verfärbung. Gemäß dem Beispiel dieser Literaturstelle wird eine Verbindung der Formel



verwendet. Diese Alumosilikate sind als Ballaststoffe für Waschmittel zu betrachten und werden deshalb meistens in einer Menge von nur 0,5–4 Gew.-% im Reinigungsmittel verwendet.

Es ist ebenfalls bekannt, Alumosilikate in seifenhaltigen Präparaten zu verwenden. So beschreibt die britische Patentschrift 1 32 511 ein Verfahren zur Herstellung eines Seifenpräparats, wobei hydratisierte, Basen austauschende Silikate, die auch Aluminiumoxyd, Ferrioxyd oder andere Basen enthalten, in sehr fein gepulverter Form oder in der Form von Gelen oder Solen zu Seifen zugesetzt werden, oder wobei man die Silikate sich in der Seifenlösung oder in einem innigen Gemisch mit der Seife und in der Form eines sehr feinen Gels zugleich mit der Bildung der Seife während der Verseifung der Fette bilden läßt. Gemäß der britischen Patentschrift 6 88 466 kühlt man eine heiße geschmolzene Seife, die Natriumaluminiumsilikatgel als Füllstoff enthält, schnell ab und preßt man die erhaltene erstarrte Seife zu einem Stab oder zu einer Tablette.

Gemäß der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 1 119/1951 wird ein in spezieller Weise hergestelltes Kaolinprodukt als Füllstoff zu Seife zugesetzt. Dieses Kaolinprodukt wird dadurch hergestellt, daß Kaolin oder ein ähnlicher Ton mit einer Mineralsäure behandelt wird, die Komponenten, die neben Siliciumdioxid vorliegen, ausgewaschen werden und das erhaltene aktivierte Siliciumdioxid mit einem Alkalimetallaluminat unter Bildung eines Alkalimetallpolysilikats und eines geringeren Anteils eines Alkalimetallalumosilikats umgesetzt wird. Solche Seifenzusammensetzungen liefern aber keine befriedigenden Ergebnisse beim Waschen von Textilmaterial in einem wäßrigen Bad.

Weiter ist aus der US-Patentschrift 32 06 408 ein Verfahren zum Schamponieren von Teppichen bekannt, wobei man ein wäßriges Schampon, das ein Alumosilikat enthält, auf den zu reinigenden Teppich aufbringt, den schamponierten Teppich trocknen läßt und den Schmutz zusammen mit den hinterbliebenen festen Bestandteilen des Schampons entfernt. Im Schampon befindet sich neben organischen Bestandteilen ein Alumosilikat mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 0,1 Mikron, das eine Lichtreflexion bei 458 Mikron von wenigstens 90, gemessen mit einem G.E.-Reflektometer, zeigt. Bei den dort beschriebenen Produkten handelt es sich um amorphe Alumosilikate, die allenfalls ein geringes Calciumbindevermögen aufweisen.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, Wasch- bzw. Bleichmittel für Textilien zu schaffen, die den Anforderungen der Praxis wirkungsvoll genügen, geeignet sind, zu einer nachhaltigen Verringerung der Umweltbelastung zu führen und gleichzeitig auch aus dem Gesichtspunkt der gebotenen Wirtschaftlichkeit tragbar sind. Die Erfindung will insbesondere den teilweisen oder vollständigen Ersatz von Phosphaten in Wasch- bzw. Bleichmitteln für Textilien ermöglichen, ohne daß es grundlegender Umstellungen in der sonstigen Zusammensetzung solcher Mittel, ihrer Herstellung und

ihrem Einsatz in der Praxis bedürfte.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend in einer ersten Ausführungsform Tenside sowie wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe Gerüstsubstanzen und Bleichmittel, dabei einen wasserunlöslichen Austauschstoff zum teilweisen oder völligen Ersatz von kondensierten Phosphaten enthaltende Mittel zum Waschen und/oder Bleichen von Textilien, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Phosphataustauschstoff ein feinverteiltes kristallines, gebundenes Wasser enthaltendes, synthetisch hergestelltes, ein nach der in der Beschreibung angegebenen Bestimmungsmethode bei 22°C ermitteltes Calciumbindevermögen von wenigstens 50 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz aufweisendes Alumosilikat der allgemeinen Formel



in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n , x eine Zahl von 0,7–1,5 und y eine Zahl von 1,3 bis 4 bedeuten, enthalten.

Das Calciumbindevermögen kann Werte von 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz erreichen und liegt vorzugsweise im Bereich von 100–200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz. Die Angaben zum Calciumbindevermögen beziehen sich auf die Ergebnisse eines speziellen Tests, der wie im Beispielteil angegeben durchgeführt wird.

Als Kation kommt in den Silikaten der zuvor angegebenen Formel bevorzugt Natrium in Frage; es kann aber auch durch Lithium, Kalium, Ammonium oder Magnesium sowie durch die Kationen wasserlöslicher organischer Basen ersetzt sein, z. B. durch solche von primären, sekundären oder tertiären Aminen bzw. Alkylolaminen mit höchstens 2 C-Atomen pro Alkylrest bzw. höchstens 3 C-Atomen pro Alkylolrest.

Diese erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen werden im folgenden der Einfachheit halber als "Alumosilikate" bezeichnet. Bevorzugt verwendet man Natriumalumosilikate. Alle für deren Herstellung und Verwendung gemachten Angaben gelten sinngemäß für die Klasse der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Alumosilikate lassen sich in einfacher Weise synthetisch herstellen. Zum Beispiel kann man von einer Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser ausgehen. Zu diesem Zweck können wäßrige Lösungen der Ausgangsmaterialien miteinander vermischt oder eine in festem Zustand vorliegende Komponente mit der anderen, als wäßrige Lösung vorliegenden Komponente, umgesetzt werden. Auch durch Vermischen der beiden, in festem Zustand vorliegenden Komponenten erhält man bei Anwesenheit von Wasser Alumosilikate. Auch aus $Al(OH)_3$, Al_2O_3 oder SiO_2 lassen sich durch Umsetzen mit Alkalisilikat- bzw. Aluminatlösungen Alumosilikate herstellen. Schließlich bilden sich Alumosilikate auch aus der Schmelze, jedoch erscheint dieses Verfahren wegen der erforderlichen hohen Schmelztemperaturen und der Notwendigkeit, die Schmelze in feinverteilte Produkte überführen zu müssen, die schließlich in kristalline Alumosilikate von ganz bestimmtem Calciumbindevermögen umgewandelt werden müssen, wirtschaftlich weniger interessant.

Allerdings bilden sich die erfindungsgemäß zu verwendenden, kationenaustauschenden Aluminiumsilikate nur bei Einhalten spezieller Fällungsbedingungen, da

andernfalls Produkte entstehen, die kein oder ein unzureichendes Kationenaustauschvermögen besitzen. Die Herstellung erfindungsgemäß brauchbarer Aluminiumsilikate ist im experimentellen Teil beschrieben.

Die durch Fällung hergestellten oder nach anderen Verfahren in feinverteilter Zustand in wäßrige Suspensionen überführten Alumosilikate können durch Erhitzen auf Temperaturen von 50–200°C vom amorphen in den gealterten bzw. in den kristallinen Zustand überführt werden. Das Calciumbindevermögen ist, abgesehen von den Trocknungsbedingungen, der Menge des in den Alumosilikaten enthaltenen Aluminiums proportional. Das bevorzugte, etwa im Bereich von 100–200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz liegende Calciumbindevermögen findet sich vor allem bei Verbindungen der Zusammensetzung:



Diese Summenformel umfaßt zwei Typen verschiedener Kristallstrukturen, die sich auch durch ihre Summenformeln unterscheiden. Es sind dies:

- a) $0,7-1,1 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,3-2,4 SiO_2$
- b) $0,7-1,1 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot >2,4-3,3 SiO_2$

Die unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigen sich im Röntgenbeugungsdiagramm; die dabei festgestellten d -Werte sind weiter unten bei der Beschreibung der Herstellung der Alumosilikate angegeben.

Das in wäßriger Suspension vorliegende kristalline Alumosilikat läßt sich durch Filtration von der verbleibenden wäßrigen Lösung abtrennen und bei Temperaturen von z. B. 50–800°C trocknen. Je nach den Trocknungsbedingungen enthält das Produkt mehr oder weniger gebundenes Wasser. Wasserfreie Produkte erhält man bei 800°C. Will man das Wasser vollständig austreiben, so ist dies durch einstündiges Erhitzen auf 800°C möglich; auf diese Weise werden auch die Gehalte der Alumosilikate an wasserfreier Aktivsubstanz (AS-Gehalte) bestimmt. Auf die wasserfreie Aktivsubstanz beziehen sich auch die Mengenangaben (Prozeßangaben) für die Alumosilikate.

Derart hohe Trocknungstemperaturen sind bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Alumosilikaten nicht zu empfehlen; zweckmäßigerweise geht man nicht über 400°C hinaus. Es ist ein besonderer Vorteil, daß auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen von z. B. 80–200°C bis zum Entfernen des anhaftenden flüssigen Wassers getrocknete Produkte für die erfindungsgemäßen Zwecke brauchbar sind. Die so hergestellten, wechselnde Mengen an gebundenem Wasser enthaltenden Alumosilikate fallen nach dem Zerteilen der getrockneten Filterkuchen als feine Pulver an, deren Primärteilchengröße höchstens 0,1 mm beträgt, meist aber wesentlich niedriger ist und bis zur Staubfeinheit, z. B. bis zu 0,1 µm geht. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Primärteilchen zu größeren Gebilden agglomeriert sein können. Bei manchen Herstellungsverfahren erhält man Primärteilchengrößen im Bereich von 50–1 µm. Die Teilchengröße kann auch unter 10 µm liegen.

Mit besonderem Vorteil verwendet man Alumosilikate, die zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Größe von 10 bis 0,01 µm, vorzugsweise von 8–0,1 µm, bestehen. Vorzugsweise enthalten diese Alumosilikate keine Primär- bzw. Sekundärteilchen oberhalb von 40 µm. Diese Produkte werden der Einfachheit halber als "mikrokristallin" bezeichnet.

Zur Ausbildung geringer Teilchengrößen können bereits die Fällungsbedingungen beitragen, wobei man die miteinander vermischten Aluminat- und Silikatlösungen — die auch gleichzeitig in das Reaktionsgefäß geleitet werden können — starken Scherkräften aussetzt. Stellt man die erfindungsgemäß bevorzugt benutzten kristallinen Alumosilikate her, so kann man die Ausbildung großer, gegebenenfalls sich durchdringender Kristalle durch langsames Rühren der kristallisierenden Masse verhindern.

Trotzdem kann beim Trocknen eine unerwünschte Agglomeration von Kristallitpartikeln eintreten, so daß es sich empfiehlt, diese Sekundärteilchen in geeigneter Weise, z. B. durch Windsichten, zu entfernen. Auch in größerem Zustand anfallende Alumosilikate, die auf die gewünschte Korngröße gemahlen worden sind, lassen sich verwenden. Hierzu eignen sich z. B. Mühlen und/oder Windsichter bzw. deren Kombinationen. Die letzteren sind z. B. bei Ullmann: "Enzyklopädie der technischen Chemie", Band 1, 1951, Seiten 632—634, beschrieben.

Aus den Natriumalumosilikaten lassen sich die Alumosilikate anderer Kationen, z. B. solcher des Kaliums, Magnesiums oder wasserlöslicher organischer Basen in einfacher Weise durch Basenaustausch herstellen. Der Einsatz dieser Verbindungen anstelle der Natriumalumosilikate kann zweckmäßig sein, wenn man durch Abgabe der genannten Kationen einen besonderen Effekt erreicht, z. B. den Lösungszustand von gleichzeitig vorhandenen Tensiden beeinflussen will.

Diese fertiggebildeten, d. h. vor ihrer Verwendung ausgebildeten Alumosilikate, werden für die erfindungsgemäßen Zwecke eingesetzt.

Die zur Erzielung eines guten Wasch- bzw. Bleich-effektes erforderliche Menge an Alumosilikat hängt einerseits von dessen Calciumbindevermögen, andererseits von der Menge und dem Verschmutzungsgrad der zu behandelnden Substrate und von der Härte und der Menge des verwendeten Wassers ab. Bei Verwendung von hartem Wasser ist es zweckmäßig, die Menge des Alumosilikates so zu bemessen, daß die Resthärte des Wassers nicht mehr als 5° dH (entsprechend 50 mg CaO/l), vorzugsweise 0,5 bis 2° dH (5 bis 20 mg CaO/l) beträgt. Zur Erzielung eines optimalen Wasch- bzw. Reinigungseffektes empfiehlt es sich, insbesondere bei stark verschmutzten Substraten, einen gewissen Überschuß an Alumosilikaten zu verwenden, um auch die in den abgelösten Verunreinigungen enthaltenen Härtebildner ganz oder teilweise zu binden. Demnach kann die Anwendungskonzentration der Alumosilikate im Bereich von vorzugsweise 0,2 bis 10 g AS/l, insbesondere 1 bis 6 g AS/l, liegen.

Es wurde weiterhin gefunden — und hier liegt eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung —, daß sich Verunreinigungen wesentlich schneller und/oder vollständiger entfernen lassen, wenn man der Behandlungsflotte Verbindungen zusetzt, die auf das im Wasser als Härtebildner vorhandene Calcium eine komplexierende und/oder fällende Wirkung ausüben. Als Komplexbildner für Calcium sind für die Zwecke der Erfindung auch Verbindungen mit so geringem Komplexbildungsvermögen geeignet, daß man sie bisher nicht als typische Komplexbildner für Calcium angesehen hat, jedoch besitzen derartige Verbindungen oft die Fähigkeit, die Ausfällung von Calciumcarbonat aus wäßrigen Lösungen zu verzögern.

Vorzugsweise benutzt man geringe Zusatzmengen von z. B. 0,05 bis 2 g/l Waschflotte an Komplexierungs-

bzw. Fällungsmittel für Calcium, um die Entfernung der Verunreinigungen merklich zu beschleunigen bzw. zu verbessern. Insbesondere arbeitet man mit Zusatzmengen von 0,1 bis 1 g/l Waschflotte. Auch wesentlich größere Mengen können eingesetzt werden, jedoch sollte man bei Verwendung phosphorhaltiger Komplexierungs- bzw. Fällungsmittel solche Mengen wählen, daß die Phosphorbelastung des Abwassers deutlich geringer ist als bei Verwendung der z. Zt. üblichen Waschmittel auf Basis von Triphosphat.

Zu den Komplexierungs- bzw. Fällungsmitteln gehören solche anorganischer Natur, wie z. B. Pyrophosphat, Triphosphat, höhere Polyphosphate und Metaphosphate.

Organische Verbindungen, die als Komplexierungs- bzw. Fällungsmittel für Calcium dienen, finden sich unter den Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Carboxyalkyläthern, polyanionischen Polymeren, insbesondere den polymeren Carbonsäuren und den Phosphonsäuren, wobei diese Verbindungen meist in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden.

Beispiele für Polycarbonsäuren und Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ mit $n=0-8$, außerdem Maleinsäure, Methylenmalonsäure, Citronensäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, nicht cyclische Polycarbonsäuren mit wenigstens 3 Carboxygruppen im Molekül, wie z. B. Tricarbaldehydsäure, Aconitsäure, Äthylentetracarbonsäure, 1,1,3,3-Propan-tetracarbonsäure, 1,1,3,3,5-Pentan-hexacarbonsäure, Hexanhexacarbonsäure, cyclische Di- oder Polycarbonsäuren, wie z. B. Cyclopentan-tetracarbonsäure, Cyclohexan-hexacarbonsäure, Tetrahydrofurantetracarbonsäure, Phthal-säure, Terephthalsäure, Benzoltri-, -tetra- oder -penta-carbonsäure sowie Mellithsäure.

Beispiele für Hydroxymono- oder -polycarbonsäuren sind Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Tartronsäure, Methyldtartronsäure, Gluconsäure, Glycerinsäure, Citronensäure, Weinsäure, Salicylsäure.

Beispiele für Aminocarbonsäuren sind Glycin, Glycylglycin, Alanin, Asparagin, Glutaminsäure, Aminobenzoesäure, Iminodi- oder Triessigsäure, Hydroxyäthyliminodiessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, Hydroxyäthyl-äthylendiamin-triessigsäure, Diäthylentriamin-pentaessigsäure sowie höhere Homologe, die durch Polymerisation eines N-Aziridylcarbonsäurederivates, z. B. der Essigsäure, Bernsteinsäure, Tricarbaldehydsäure und anschließende Verseifung, oder durch Kondensation von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 mit chloressigsäuren oder bromessigsäuren Salzen hergestellt werden können.

Beispiele für Carboxyalkyläther sind 2,2-Oxydibenzoesäure und andere Ätherpolycarbonsäuren, insbesondere Carboxymethyläthergruppen enthaltende Polycarbonsäuren, wozu entsprechende Derivate der folgenden mehrwertigen Alkohole oder Hydroxycarbonsäuren gehören, die vollständig oder teilweise mit der Glykolsäure veräthert sein können: Glykol, Di- oder Triglykole, Glycerin, Di- oder Triglycerin, Glycerinmonomethyläther, 2,2-Dihydroxymethylpropanol, 1,1,1-Trihydroxymethyläthan, 1,1,1-Trihydroxymethylpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Glykolsäure, Milchsäure, Tartronsäure, Methyldtartronsäure, Glycerinsäure, Erythronsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, Trihydroxyglutarsäure, Zuckersäure, Schleimsäure.

Als Übergangstypen zu den polymeren Carbonsäuren sind die Carboxymethyläther der Zucker, der Stärke und der Cellulose zu nennen.

Unter den polymeren Carbonsäuren spielen z. B. die Polymerisate der Acrylsäure, Hydroxyacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Aconitsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure und dgl., die Copolymerisate der obengenannten Carbonsäuren untereinander oder mit äthylenisch ungesättigten Verbindungen, wie Äthylen, Propylen, Isobutylen, Vinylalkohol, Vinylmethyläther, Furan, Acrolein, Vinylacetat, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylsäure, Crotonsäure etc., wie z. B. die 1:1-Mischpolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Äthylen bzw. Propylen bzw. Furan eine besondere Rolle.

Weitere polymere Carbonsäuren vom Typ der Polyhydroxypolycarbonsäuren bzw. Polyaldehydo-polycarbonsäuren sind im wesentlichen aus Acrylsäure- und Acroleineinheiten bzw. Acrylsäure- und Vinylalkoholeinheiten aufgebaute Substanzen, die durch Copolymerisation von Acrylsäure und Acrolein oder durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Cannizzaro-Reaktion gegebenenfalls in Gegensatz von Formaldehyd erhältlich sind.

Beispiele für phosphorhaltige organische Komplexbildner sind Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphoncarbonsäuren, wie z. B. die Verbindungen

Methandiphosphonsäure,
Propan-1,2,3-triphosphonsäure,
Butan-1,2,3,4-tetraphosphonsäure,
Polyvinylphosphonsäure,
1-Aminoäthan-1,1-diphosphonsäure,
1-Amino-1-phenyl-1,1-diphosphonsäure,
Aminotrimethylentriphosphonsäure,
Methylamino- oder
Äthylaminodimethylendiphosphonsäure,
Äthylen-diaminotetramethylentetraphosphonsäure,
1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure,
Phosphonoessigsäure, Phosphonopropionsäure,
1-Phosphonoäthan-1,2-dicarbonsäure,
2-Phosphonopropan-2,3-dicarbonsäure,
2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure,
2-Phosphonobutan-2,3,4-tricarbonsäure

sowie Mischpolymerisate aus Vinylphosphonsäure und Acrylsäure.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz der oben beschriebenen Alumosilikate ist es — selbst bei Verwendung phosphorhaltiger anorganischer oder organischer Komplexbierungs- bzw. Fällungsmittel für Calcium — ohne weiteres möglich, den Phosphorgehalt der Behandlungsflotten auf höchstens 0,6 g/l, vorzugsweise auf höchstens 0,3 g/l an organisch und/oder anorganisch gebundenem Phosphor zu halten. Es läßt sich aber auch mit gutem Erfolg ganz phosphorfrei arbeiten.

Das entsprechende Verfahren zum Waschen bzw. Bleichen von Textilien aller Art ist Gegenstand der Patentanmeldung P 24 62 958.1.

Die zu waschenden Textilien können aus den verschiedenen Fasern natürlichen oder synthetischen Ursprungs, bestehen. Hierzu gehören beispielsweise Baumwolle, Regeneratcellulose oder Leinen sowie Textilien, die hochveredelte Baumwolle oder synthetische Chemiefasern, wie z. B. Polyamid, Polyester, Polyacrylnitril, Polyurethan, Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenchloridfasern enthalten. Die erfindungsgemäßen Waschmittel lassen sich auch zur Wäsche der als "pflegeleicht", gelegentlich auch als "bügelfrei" bezeichneten Textilien aus Synthesefaser-Baumwoll-Mischgeweben

verwenden.

Beim Waschen und Reinigen derartiger Substrate unter Verwendung wäßriger, Alumosilikate suspendiert enthaltender, Reinigungsflotten läßt sich der Wasch- bzw. Reinigungseffekt durch übliche Bestandteile derartiger Behandlungsflotten verbessern. Zu diesen gehören beispielsweise: Tenside, tensidartige oder nicht tensidartige Schaumstabilisatoren oder -inhibitoren, Textilweichmacher, neutral oder alkalisch reagierende Gerüstsubstanzen, chemisch wirkende Bleichmittel sowie Stabilisatoren und/oder Aktivatorn für diese, Schmutzträger, Korrosionsinhibitoren, antimikrobielle Substanzen, Enzyme, Aufheller, Farb- und Duftstoffe usw.

Beim Einsatz einer oder mehrerer der obengenannten, in Wasch- und Reinigungsflotten üblicherweise vorhandenen Substanzen werden zweckmäßigerweise folgende Konzentrationen eingehalten:

0—2,5 g/l Tenside,
0—6 g/l Gerüstsubstanzen,
0—0,4 g/l Aktivsauerstoff bzw. äquivalente Mengen an Aktivchlor.

Der pH-Wert der Behandlungsflotten kann je nach dem zu waschenden bzw. reinigenden Substrat im Bereich von 6—13, vorzugsweise bei 8,5 bis 12, liegen.

Man sucht schon seit längerer Zeit nach einem brauchbaren Phosphatsubstitut, das nicht nur Calcium zu binden vermag, sondern sich auch im Abwasser biologisch abbauen läßt. Man hat daher die verschiedensten organischen Verbindungen als Phosphatsubstitute vorgeschlagen. Die erfindungsgemäße technische Lehre, für diesen Zweck ganz spezielle wasserunlösliche Alumosilikate einzusetzen, ist daher eine völlige Abkehr von der Arbeitsrichtung der gesamten Fachwelt. Dabei ist es besonders überraschend, daß die wasserunlöslichen Alumosilikate aus Textilien vollständig herausgespült werden. Der Einsatz der Alumosilikate bewirkt in zweifacher Hinsicht eine Entlastung des Abwassers. Die ins Abwasser gelangenden Mengen an Phosphor werden stark reduziert oder ganz eliminiert; außerdem benötigen die Alumosilikate keinerlei Sauerstoff für den biologischen Abbau. Sie sind mineralischer Natur, setzen sich in Kläranlagen oder in natürlichen Gewässern allmählich ab und erfüllen somit die Idealforderungen an ein Phosphatsubstitut.

Aber auch wasch- und reinigungstechnisch haben sie gegenüber anderen, bereits vorgeschlagenen Phosphatsubstituten Vorteile: Sie adsorbieren gefärbte Verunreinigungen und sparen somit chemisch wirkende Bleichmittel ein.

Die erfindungsgemäßen Mittel können neben den oben definierten Alumosilikaten und wenigstens einer Verbindung aus der Klasse der Tenside, Gerüstsubstanzen und Bleichmittel sonstige in derartigen Mitteln übliche, meist in geringer Menge anwesende Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

Der Alumosilikatgehalt der erfindungsgemäßen Mittel kann im Bereich von 5—95%, vorzugsweise von 15—60% liegen. Der Gehalt an Gerüstsubstanzen kann 5—60% betragen. Tenside können insbesondere in Mengen von 2—40% in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Ihr Gehalt an Aktivsauerstoffverbindungen kann 10 bis 40% betragen; bei Gegenwart von Aktivsauerstoffverbindungen liegen gegebenenfalls Stabilisatoren oder Aktivatorn für diese Verbindungen vor.

In der erfindungsgemäß besonders bevorzugten Aus-

führungsform, in der zusätzlich Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium mitverwendet werden, kann der Gehalt dieser zusätzlich mitverwendeten Komponenten im Bereiche von 2–15%, aber auch darüber, liegen. Die Menge der in den erfindungsgemäßen Mitteln vorliegenden anorganischen Phosphate und/oder organischen Phosphorverbindungen sollte vorzugsweise nicht größer sein, als es einem Gesamt-P-Gehalt des Mittels von 6%, insbesondere von 3%, entspricht. Alle diese Prozentangaben sind Gewichtsprozente.

Zu den waschend bzw. bleichend wirkenden, in den Wasch- oder Reinigungsmitteln enthaltenen Verbindungen gehören z. B. Tenside, tensidartige oder nichttensidartige Schaumstabilisatoren oder -inhibitoren, Textilschweichmacher, neutral oder alkalisch reagierende Gerüstsubstanzen, chemisch wirkende Bleichmittel sowie Stabilisatoren und/oder Aktivatoren für diese. Sonstige, meist in geringer Menge anwesende Hilfs- und Zusatzstoffe sind z. B. Korrosionsinhibitoren, antimikrobielle Substanzen, Schmutzträger, Enzyme, Aufheller, Farb- und Duftstoffe usw.

Die Zusammensetzung typischer, bei Temperaturen im Bereich von 50–100°C anzuwendender Textilwaschmittel liegt im Bereich folgender Rezeptur:

- 5–30% anionische und/oder nichtionische und/oder zwitterionische Tenside,
- 5–70% Alumosilikate (bezogen auf AS),
- 2–45% Komplexbildner für Calcium,
- 0–50% zur Komplexbildung nicht befähigte Waschkalkalien (= alkalische Gerüstsubstanzen),
- 0–50% Bleichmittel sowie sonstige, meist in geringerer Menge in Textilwaschmitteln vorhandene Zusatzstoffe.

Es folgt nunmehr eine Aufzählung der zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln geeigneten Substanzen.

Die Tenside enthalten im Molekül wenigstens einen hydrophoben organischen Rest und eine wasserlöslich machende anionische, zwitterionische oder nichtionische Gruppe. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich meist um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8–26, vorzugsweise 10–22 und insbesondere 12–18, C-Atomen oder um einen alkylaromatischen Rest mit 6–18, vorzugsweise 8–16, aliphatischen C-Atomen.

Geeignete synthetische anionische Tenside sind insbesondere solche vom Typ der Sulfonate, Sulfate oder der synthetischen Carboxylate.

Als Tenside vom Sulfonatyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C₉–15-Alkyl), Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Weiter eignen sich Alkansulfonate, die aus Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonatyp sind die Ester von α -Sulfofettsäuren, z. B. die α -Sulfonsäuren aus hydrierten Methyl- oder Äthylethern der Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäure.

Geeignete Tenside vom Sulfatyp sind die Schwefelsäuremonoester primärer Alkohole (z. B. aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen oder Oleylalkohol) und diejenigen sekundärer Alkohole. Weiterhin eignen sich

sulfatierte Fettsäurealkanolamide, Fettsäuremonoglyceride oder Umsetzungsprodukte von 1–4 Mol Äthylenoxid mit primären oder sekundären Fettalkoholen oder Alkylphenolen.

Weitere geeignete anionische Tenside sind die Fettsäureester bzw. -amide von Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren bzw. -sulfonsäuren, wie z. B. die Fettsäuresarcoside, -glykolate, -lactate, -tauride oder -isäthionate.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin vorliegen.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 4–40, vorzugsweise 4–20, Mol Äthylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 5–16 Mol Äthylenoxid an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol oder an sekundäre Alkohole mit 8–18, vorzugsweise 12–18, C-Atomen sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6–14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykoläther mit 1–4 Äthylenglykolätherresten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20–250 Äthylenglykoläthergruppen und 10–100 Propylenglykoläthergruppen enthaltende Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an Polypropylenglykol, Alkylendiamin-polypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykole mit 1–10 C-Atomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze von nichttensidartigen organischen Substanzen erreichen.

Als Schaumstabilisatoren eignen sich, vor allem bei Tensiden vom Sulfonat- oder Sulfatyp, kapillaraktive Carboxy- oder Sulfobetaine sowie die oben erwähnten Nonionics vom Alkylolamidtyp; außerdem sind für diesen Zweck Fettalkohole oder höhere endständige Diöle vorgeschlagen worden.

Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, z. B. von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit Nonionics und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die Schaumdämpfung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäurerestes an; Seifen der gesättigten C₂₀–24-Fettsäuren eignen sich deshalb besonders als Schaumdämpfer.

Zu den nichttensidartigen Schauminhibitoren gehören gegebenenfalls Chlor enthaltende N-alkylierte Aminotriazine, die man durch Umsetzen von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2–3 Mol eines Mono- und/oder Dialkylamins mit 6–20, vorzugsweise 8–18, C-Atomen im Alkylrest erhält. Ähnlich wirken propoxylierte und/oder butoxylierte Aminotriazine, z. B. Produkte, die man durch Anlagern von 5–10 Mol Propylenoxid an 1 Mol Melamin und weiteres Anlagern von 10–50 Mol Butylenoxid an dieses Propylenoxidderivat erhält.

Ebenfalls geeignet als nichttensidartige Schauminhibitoren sind wasserunlösliche organische Verbindungen

wie Paraffine oder Halogenparaffine mit Schmelzpunkten unterhalb von 100°C, aliphatische C₁₂- bis C₄₀-Ketone sowie aliphatische Carbonsäureester, die im Säure- oder im Alkoholest, gegebenenfalls auch in jedem dieser beiden Reste, wenigstens 18 C-Atome enthalten (z. B. Triglyceride oder Fettsäurefettalkoholester); sie lassen sich vor allem bei Kombinationen von Tensiden des Sulfat- und/oder Sulfonattyps mit Seifen zum Dämpfen des Schaumes verwenden.

Besonders schwach schäumende Nonionics, die sowohl allein als auch in Kombination mit anionischen, zwitterionischen und nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können und das Schäumvermögen stark schäumender Tenside herabsetzen, sind die Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an die bereits genannten kapillaraktiven Polyäthylenglykoläther sowie die gleichfalls schon beschriebenen Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an Polypropylenglykole und an Alkylendiamin-polypropylenglykole bzw. an C₁-₁₀-Alkylpolypropylenglykole. Als Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende anorganische oder organische Salze.

Erfindungsgemäß brauchbare, schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende Salze sind beispielsweise die Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Silikate der Alkalien, Alkalisulfate sowie die Alkalisalze von organischen, nicht kapillaraktiven, 1-8 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren. Hierzu gehören beispielsweise wasserlösliche Salze der Benzol-, Toluol- oder Xylolsulfonsäure, wasserlösliche Salze der Sulfoessigsäure, Sulfobenzoesäure oder von Sulfo-dicarbonsäuren.

Die eingangs als Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium genannten Verbindungen sind durchweg als Gerüstsubstanzen brauchbar; sie können daher in den erfindungsgemäßen Mitteln auch in größeren Mengen vorhanden sein, als es zur Erfüllung ihrer Funktion als Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium notwendig ist.

Die Bestandteile der bevorzugt als Textilwaschmittel bzw. als Haushaltreinigungsmittel einzusetzenden Produkte, insbesondere die Gerüstsubstanzen, werden meist so ausgewählt, daß die Präparate neutral bis kräftig alkalisch reagieren, so daß der pH-Wert einer 1%igen Lösung des Präparates meist im Bereich von 7-12 liegt. Dabei haben z. B. Feinwaschmittel meist neutrale bis schwach alkalische Reaktion (pH-Wert = 7-9,5), während Einweich-, Vorwasch- und Kochwaschmittel stärker alkalisch (pH-Wert = 9,5-12, vorzugsweise 10-11,5) eingestellt sind. Werden für spezielle Reinigungszwecke höhere pH-Werte benötigt, so lassen sich diese durch Verwendung von Alkalisilikaten geeigneter Na₂O : SiO₂-Verhältnisse oder von Ätzalkalien leicht einstellen.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat (NaBO₃ · H₂O₂ · 3 H₂O) und das monohydrat (NaBO₃ · H₂O₂) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H₂O₂ liefernde Borate brauchbar, z. B. das Perborax Na₂B₄O₇ · 4 H₂O₂. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxyhydrate, wie Peroxycarbonate (Na₂CO₃ · 1,5 H₂O₂), Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Harnstoff-H₂O₂- oder Melamin-H₂O₂-Verbindungen sowie durch H₂O₂ liefernde persäure Salze, wie z. B. Carboate (KHSO₅), Perbenzoate oder Peroxyphthalate ersetzt werden.

Es empfiehlt sich, übliche wasserlösliche und/oder

wasserunlösliche Stabilisatoren für die Peroxyverbindungen zusammen mit diesen in Mengen von 0,25-10 Gew.-% einzuarbeiten. Als wasserunlösliche Stabilisatoren, die z. B. 1-8, vorzugsweise 2-7%, vom Gewicht des gesamten Präparats ausmachen, eignen sich die meist durch Fällung aus wäßrigen Lösungen erhaltenen Magnesiumsilikate MgO : SiO₂ = 4 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere 1 : 1. An deren Stelle sind andere Erdalkalimetall-, Cadmium- oder Zinnsilikate entsprechender Zusammensetzung brauchbar. Auch wasserhaltige Oxide des Zinns sind als Stabilisatoren geeignet. Wasserlösliche Stabilisatoren, die zusammen mit wasserunlöslichen vorhanden sein können, sind die organischen Komplexbildner, deren Menge 0,25-5, vorzugsweise 0,5-2,5%, vom Gewicht des gesamten Präparats ausmachen kann.

Um beim Waschen bereits bei Temperaturen unterhalb 80°C, insbesondere im Bereich von 60-40°C eine befriedigende Bleichwirkung zu erreichen, werden bevorzugt aktivatorhaltige Bleichkomponenten in die Präparate eingearbeitet.

Als Aktivatoren für in Wasser H₂O₂ liefernde Perverbindungen dienen bestimmte, mit diesem H₂O₂ organische Persäuren bildende N-Acyl-, O-Acyl-Verbindungen, insbesondere Acetyl-, Propionyl- oder Benzoylverbindungen sowie Kohlensäure- bzw. Pyrokohlensäureester. Brauchbare Verbindungen sind unter anderen: N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine, wie z. B.

N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin bzw. -äthylendiamin,
N,N-Diacetylanilin und N,N-Diacetyl-p-toluidin
bzw. 1,3-diacylierte Hydantoine,
Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, z. B.
N-Methyl-N-mesyl-acetamid,
N-Methyl-N-mesylbenzamid,
N-Methyl-N-mesyl-p-nitrobenzamid und
N-Methyl-N-mesyl-p-methoxybenzamid,
N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole
oder Urazole, wie z. B. das
Monoacetylmaleinsäurehydrazid,
O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, wie z. B.
O-Benzoyl-N,N-succinyl-hydroxylamin,
O-Acetyl-N,N-succinyl-hydroxylamin,
O-p-Methoxybenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin,
O-p-Nitrobenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin und
O,N,N-Triacetyl-hydroxylamin,
N,N'-Diacyl-sulfonylamide, wie z. B.
N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfonylamid, und
N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-sulfonylamid,
Triacylcyanurate, z. B.
Triacetyl- oder Tribenzoylcyanurat,
Carbonsäureanhydride, z. B.
Benzoessäureanhydrid,
m-Chlorbenzoessäureanhydrid,
Phthalsäureanhydrid, 4-Chlorphthalsäureanhydrid,
Zuckerester, wie z. B. Glucosepentaacetat,
1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazolidine,
beispielsweise die Verbindungen
1,3-Diformyl-4,5-diacetoxyimidazolidin,
1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin,
1,3-Diacetyl-4,5-propionyloxy-imidazolidin,
acylierte Glykolorile, wie z. B.
Tetrapropionylglykoloril oder
Diacetyl-dibenzoylglykoloril,
diacylierte 2,5-Diketopiperazine, wie z. B.
1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin,
1,4-Dipropionyl-2,5-diketopiperazin,

1,4-Dipropionyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin, Acetylierungs- bzw. Benzoylierungsprodukte von Propylendiharnstoff bzw.
 2,2-Dimethyl-propylendiharnstoff
 (2,4,6,8-Tetraaza-bicyclo-(3,3,1)-nonan-3,7-dion bzw. dessen 9,9-Dimethylderivat),
 Natriumsalze der p-(Ätroxycarbonyloxy)-benzoesäure und
 p-(Propoxycarbonyloxy)-benzolsulfonsäure.

Die als Bleichmittel dienenden Aktivchlorverbindungen können anorganischer oder organischer Natur sein.

Zu den anorganischen Aktivchlorverbindungen gehören Alkalihypochlorite, die insbesondere in Form ihrer Mischsalze bzw. Anlagerungsverbindungen an Orthophosphate oder an kondensierte Phosphate, wie beispielsweise an Pyro- und Polyphosphate oder an Alkalisilikate, verwandt werden können. Enthalten die Wasch- und Waschhilfsmittel Monopersulfate und Chloride, so bildet sich in wäßriger Lösung Aktivchlor.

Als organische Aktivchlorverbindungen kommen insbesondere die N-Chlorverbindungen in Frage, bei denen ein oder zwei Chloratome an ein Stickstoffatom gebunden sind, wobei vorzugsweise die dritte Valenz der Stickstoffatome an eine negative Gruppe führt, insbesondere an eine CO- oder SO₂-Gruppe. Zu diesen Verbindungen gehören Dichlor- und Trichlorcyanursäure bzw. deren Salze, chlorierte Alkylguanide oder Alkylbiguanide, chlorierte Hydantoine und chlorierte Melamine.

In den erfindungsgemäßen Präparate können weiterhin Schmutzträger enthalten sein, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Äthercarbonsäuren oder Äthersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, wie z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar.

Die einzusetzenden Enzympräparate sind meist ein Gemisch von Enzymen mit verschiedener Wirkung, z. B. von Proteasen, Carbohydrasen, Esterasen, Lipasen, Oxidoreduktasen, Katalasen, Peroxidasen, Ureasen, Isomerasen, Lyasen, Transferasen, Desmolasen oder Nukleasen. Von besonderem Interesse sind die aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis* oder *Streptomyces griseus* gewonnenen Enzyme, insbesondere Proteasen oder Amylasen, die gegenüber Alkali, Perverbindungen und anionischen Tensiden relativ beständig und bei Temperaturen bis zu 70°C noch wirksam sind.

Enzympräparate werden von den Herstellern meist als wäßrige Lösungen der Wirkstoffe oder als Pulver, Granulate bzw. als kaltzerstäubte Produkte in den Handel gebracht. Sie enthalten als Verschnittmittel vielfach Natriumsulfat, Natriumchlorid, Alkaliortho-, Pyro- oder Polyphosphate, insbesondere Tripolyphosphat. Besonderen Wert legt man auf staubfreie Präparate; man erhält sie in an sich bekannter Weise durch Einarbeiten von öligen oder pastenförmigen Nonionics bzw. durch Granulieren mit Hilfe von Schmelzen kristallwasserhaltiger Salze im eigenen Kristallwasser.

Es können Enzyme eingearbeitet werden, die für eine

bestimmte Schmutzart spezifisch sind, beispielsweise Proteasen oder Amylasen oder Lipasen; bevorzugt verwendet man Kombinationen aus Enzymen verschiedener Wirkung, insbesondere Kombinationen aus Proteasen und Amylasen.

Die Waschmittel können als optische Aufheller für Baumwolle insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diäthanolaminogruppe, eine Methyaminogruppe oder eine 2-Methoxyäthylaminogruppe tragen. Als Aufheller für Polyamidfasern kommen solche vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline in Frage, beispielsweise die Verbindung 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen die anstelle der Sulfamoylgruppe z. B. die Methoxycarbonyl-, 2-Methoxy-äthoxycarbonyl-, die Acetylaminogruppe oder die Vinylsulfonylgruppe tragen. Brauchbare Polyamidaufheller sind ferner die substituierten Aminocumarine, z. B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diäthylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyäthyl)-2-benzimidazolyl-äthylen und 1-Äthyl-3-phenyl-7-diäthylamino-carbostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphthol[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-äthylen geeignet. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryldiphenyls anwesend sein; z. B. die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-di-phenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Von besonderem praktischen Interesse sind erfindungsgemäße Mittel von pulveriger bis körniger Beschaffenheit, die nach allen in der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden können.

So lassen sich z. B. die pulverigen Alumosilikate in einfacher Weise mit den anderen Komponenten der Waschmittel vermischen, wobei ölige oder pastenförmige Produkte, wie z. B. Nonionics, auf das Pulver aufgesprüht werden. Eine andere Herstellungsmöglichkeit besteht in dem Einarbeiten der pulverigen Alumosilikate in die anderen, als wäßriger Brei vorliegenden Bestandteile des Mittels, der dann durch Kristallisationsvorgänge oder durch Trocknen des Wassers in der Hitze in ein Pulver überführt wird. Nach dem Heißtrocknen, z. B. auf Walzen oder in Zerstäubungstürmen, lassen sich dann hitze- und feuchtigkeitsempfindliche Bestandteile einarbeiten, wie z. B. Bleichkomponenten und Aktivatoren für diese, Enzyme, antimikrobielle Substanzen usw.

Beispiele für geeignete Alumosilikate

Es wird zunächst die Herstellung der zu verwenden, fertiggebildeten Alumosilikate beschrieben, wofür hier kein Schutz begehrt wird.

In einem Gefäß von 15 l Inhalt wurde die mit entionisiertem Wasser verdünnte Aluminatlösung unter starkem Rühren mit der Silikatlösung versetzt. Beide Lösungen hatten Raumtemperatur. Es bildete sich unter exothermer Reaktion als Primärfällungsprodukt ein röntgenamorphes Natriumalumosilikat. Nach 10 Minuten langem kräftigem Rühren wurde die Suspension des Fällungsproduktes in einen Kristallisationsbehälter

überführt, wo sie einige Zeit bei erhöhter Temperatur zum Zwecke der Kristallisation verblieb. Nach Absaugen der Lauge von Kristallbrei und Nachwaschen mit entionisiertem Wasser, bis das ablaufende Washwasser einen pH-Wert von ca. 10 aufwies, wurde der Filterrückstand getrocknet. Sofern man von dieser allgemeinen Herstellungsvorschrift abwich, ist dies im speziellen Teil ausdrücklich erwähnt. So benutzte man z. B. in einigen Fällen für die anwendungstechnischen Versuche den Kristallbrei. Die Wassergehalte wurden durch einständiges Erhitzen der Produkte auf 800°C bestimmt.

Bei der Herstellung mikrokristalliner Alumosilikate, durch den Zusatz "m" gekennzeichnet, wurde mit entionisiertem Wasser verdünnte Aluminatlösung mit der Silikatlösung versetzt und mit einem hochtourigen Intensivrührer (10 000 U/min) behandelt. Nach 10 Minuten langem kräftigem Rühren wurde die Suspension des amorphen Fällungsproduktes in einen Kristallisationsbehälter überführt, wo die Ausbildung großer Kristalle durch Rühren der Suspension verhindert wurde. Nach Absaugen der Lauge vom Kristallbrei und Nachwaschen mit entionisiertem Wasser, bis das ablaufende Washwasser einen pH-Wert von ca. 10 aufwies, wurde der Filterrückstand getrocknet, dann in einer Kugelmühle gemahlen und in einem Fliehkraftsichter in zwei Fraktionen getrennt, von denen die feinere keine Anteile oberhalb 10 µ enthielt. Die Korngrößenverteilung wurde mit Hilfe einer Sedimentationswaage bestimmt.

Der Kristallisationsgrad eines Alumosilikates läßt sich aus der Intensität der Interferenzlinien eines Röntgenbeugungsdiagramms des jeweiligen Produktes im Vergleich zu den entsprechenden Diagrammen von röntgenamorphen bzw. voll durchkristallisierten Produkten bestimmen.

Alle %-Angaben sind Gewichtsprozent.

Das Calciumbindevormögen der Alumosilikate wurde in folgender Weise bestimmt:

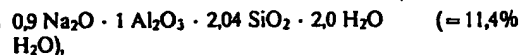
1 l einer wäßrigen, 0,594 g CaCl_2 (= 300 mg CaO/l = 30° dH) enthaltenden und mit verdünnter NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellten Lösung wird mit 1 g Alumosilikat (auf AS bezogen) versetzt. Daran wird die Suspension 15 min lang bei einer Temperatur von 22°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) kräftig gerührt. Nach Abfiltrieren des Alumosilikates bestimmt man die Resthärte x des Filtrates. Daraus errechnet sich das Calciumbindevormögen in mg CaO/g AS nach der Formel: $(30 - x) \cdot 10$.

Bestimmt man das Calciumbindevormögen bei höheren Temperaturen, z. B. bei 60°C, so findet man durchweg bessere Werte als bei 22°C. Dieser Umstand zeichnet die Alumosilikate gegenüber den meisten der bisher zur Verwendung in Waschmitteln vorgeschlagenen löslichen Komplexbildnern aus und stellt bei ihrer Verwendung einen besonderen technischen Fortschritt dar.

A) Herstellungsbedingungen für das Alumosilikat I

Fällung	2,985 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 17,7% Na_2O , 15,8% Al_2O_3 , 66,6% H_2O 0,15 kg Ätznatron 9,420 kg Wasser 2,445 kg einer aus handelsüblichem Wasserglas und leicht alkalilöslicher Kieselsäure frisch hergestellten, 25,8%igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung: 1 Na_2O · 6,0 SiO_2
Kristallisation	24 Stunden bei 80°C
Trocknung	24 Stunden bei 100°C
Zusammensetzung	0,9 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 2,04 SiO_2 · 4,3 H_2O (= 21,6% H_2O) voll kristallin
Kristallisationsgrad	
Calciumbindevormögen	150 mg CaO/g AS

Trocknet man das so erhaltene Produkt 1 Stunde lang bei 400°C nach, so erhält man ein Alumosilikat Ia der Zusammensetzung:

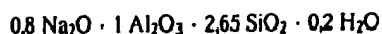


das sich gleichfalls für die erfindungsgemäßen Zwecke eignet.

B) Herstellungsbedingungen für das Alumosilikat II

Fällung	2,115 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 17,7% Na_2O , 15,8% Al_2O_3 , 66,5% H_2O 0,585 kg Ätznatron 9,615 kg Wasser 2,685 kg einer 25,8%igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung: 1 Na_2O · 6 SiO_2 (hergestellt wie unter I angegeben)
Kristallisation	24 Stunden bei 80°C
Trocknung	24 Stunden bei 100°C und 20 Torr
Zusammensetzung	0,8 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 2,655 SiO_2 · 5,2 H_2O voll kristallin
Kristallisationsgrad	
Calciumbindevormögen	120 mg CaO/g AS

Auch dieses Produkt läßt sich durch Nachtrocknen (1 Stunde bei 400°C) bis zur Zusammensetzung:



entwässern; dieses Entwässerungsprodukt IIa ist für die erfindungsgemäßen Zwecke gleichfalls brauchbar.

Die Alumosilikate I und II zeigen im Röntgenbeugungsdiagramm folgende Interferenzlinien:

d-Werte, aufgenommen mit Cu-K α -Strahlung in Å

I	II
—	14,4
12,4	—
—	8,8
8,6	—
7,0	—
—	4,4 (+)
4,1 (+)	—
—	3,8 (+)
3,68 (+)	—
3,38 (+)	—
3,26 (+)	—
2,96 (+)	—
—	2,88 (+)
—	2,79 (+)
2,73 (+)	—
—	2,66 (+)
2,60 (+)	—

Es ist durchaus möglich, daß im Röntgenbeugungsdiagramm nicht alle diese Interferenzlinien auftreten, insbesondere wenn die Aluminosilikate nicht voll durchkristallisiert sind. Daher wurden die für die Charakterisierung dieser Typen wichtigen d-Werte mit einem "(+)" gekennzeichnet.

C) Herstellungsbedingungen für das Aluminosilikat XII

Fällung	2,01 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 20,0% Na_2O , 10,2% Al_2O_3 , 69,8% H_2O 0,395 kg Ätznatron 10,405 kg Wasser 2,19 kg einer 25,8%igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung: 1 Na_2O · 6 SiO_2 (hergestellt wie unter I angegeben)
Kristallisation	24 Stunden bei 80°C
Trocknung	24 Stunden bei 100°C
Zusammensetzung	0,9 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 2 SiO_2 · 3 H_2O
Kristallisationsgrad	voll kristallin
Calciumbindevermögen	160 mg CaO/g AS

D) Herstellungsbedingungen für das Aluminosilikat XIII

Fällung	2,985 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 17,7% Na_2O , 15,8% Al_2O_3 , 66,5% H_2O 0,150 kg Ätznatron 9,420 kg Wasser 2,445 kg einer 25,8%igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung: 1 Na_2O · 6 SiO_2 (hergestellt wie unter I angegeben)
Kristallisation	24 Stunden bei 80°C

Zur Herstellung des Kalium-aluminosilikates wurde die Lauge abgesaugt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und in einer wäßrigen KCl enthaltenden Lösung aufge-

schlämmt. Nach 30' langem Erhitzen auf 80–90°C wurde abfiltriert und gewaschen.

Trocknung	24 Stunden bei 100°C
Zusammensetzung	0,28 Na_2O · 0,62 K_2O · 1 Al_2O_3 · 2,04 SiO_2 · 4,3 H_2O
Kristallisationsgrad	voll kristallin
Calciumbindevermögen	170 mg CaO/g AS

E) Herstellungsbedingungen für das Aluminosilikat XV

Fällung	8,450 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 11,3% Na_2O , 18,7% Al_2O_3 , 70,0% H_2O 6,550 kg einer 34,9%igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung: 1 Na_2O · 3,46 SiO_2
Kristallisation	24 Stunden bei 80°C
Trocknung	entfällt
Zusammensetzung	1,5 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 2 SiO_2 · x H_2O
Kristallisationsgrad	voll kristallin
Calciumbindevermögen	170 mg CaO/g AS

Die Primärteilchengrößen der vorstehend beschriebenen Aluminosilikate I–XV lagen im Bereich von 10–45 μm .

G) Herstellungsbedingungen für das Aluminosilikat I m

Fällung	wie beim Aluminosilikat I
Kristallisation	6 Stunden bei 90°C
Trocknung	24 Stunden bei 100°C
Zusammensetzung	0,9 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 2,04 · 4,3 H_2O (= 21,6% H_2O)
Kristallisationsgrad	voll kristallin
Calciumbindevermögen	170 mg CaO/g AS

H) Herstellungsbedingungen für das Aluminosilikat II m

Fällung	wie beim Aluminosilikat II
Kristallisation	12 Stunden bei 90°C
Trocknung	24 Stunden bei 100°C
Zusammensetzung	0,8 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 2,655 SiO_2 · 5,2 H_2O
Kristallisationsgrad	voll kristallin
Calciumbindevermögen	145 mg CaO/g AS

I) Herstellungsbedingungen für das Alumosilikat XII m

Fällung	wie beim Alumosilikat XII
Kristallisation	6 Stunden bei 90°C
Trocknung	24 Stunden bei 100°C
Zusammensetzung	$0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
Kristallisationsgrad	voll kristallin
Calciumbindungsvermögen	175 mg CaO/g AS

K) Herstellungsbedingungen für das Alumosilikat XIII m

Fällung	wie beim Alumosilikat XIII
Kristallisation	6 Stunden bei 90°C

Zur Herstellung des Kalium-alumosilikates wurde die Lauge abgesaugt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und in einer wäßrigen, KCl enthaltenden Lösung aufgeschlämmt. Nach 30' langem Erhitzen auf 80–90°C wurde abfiltriert und gewaschen.

Trocknung	24 Stunden bei 100°C
Zusammensetzung	$0,28 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,62 \text{ K}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$
Kristallisationsgrad	voll kristallin
Calciumbindungsvermögen	180 mg CaO/g AS

L) Herstellungsbedingungen für das Alumosilikat XV m

Fällung	wie beim Alumosilikat XV
Kristallisation	24 Stunden bei 80°C
Trocknung	Der Filterkuchen wird nicht getrocknet, sondern nach dem Auswaschen in Wasser aufgeschlämmt und in dieser Form für die anwendungstechnischen Untersuchungen benutzt
Zusammensetzung	$0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$
Kristallisationsgrad	voll kristallin
Calciumbindungsvermögen	179 mg CaO/g AS

M) Herstellungsbedingungen für das Alumosilikat XVIII m

Fällung	wie beim Alumosilikat XV
Kristallisation	6 Stunden bei 90°C
Trocknung	24 Stunden bei 100°C
Zusammensetzung	$0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 4,4 \text{ H}_2\text{O}$
Kristallisationsgrad	voll kristallin
Calciumbindungsvermögen	172 mg CaO/g AS

N) Herstellungsbedingungen für das Alumosilikat XIX m

5	Fällung	2,96 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 17,7% Na_2O , 15,8% Al_2O_3 , 66% H_2O
		0,51 kg Ätznatron
		8,45 kg Wasser
		3,00 kg einer handelsüblichen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung: 8,0% Na_2O , 26,9% SiO_2 , 65,1% H_2O
10	Kristallisation	12 Stunden bei 90°C
	Trocknung	12 Stunden bei 100°C
15	Zusammensetzung	$0,93 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,75 \text{ SiO}_2 \cdot 5,5 \text{ H}_2\text{O}$
	Kristallisationsgrad	voll kristallin
20	Calciumbindungsvermögen	125 mg CaO/g AS

O) Herstellungsbedingungen für das Alumosilikat XX m

25	Fällung	0,76 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 36,0% Na_2O , 59,0% Al_2O_3 , 5,0% H_2O
		0,94 kg Ätznatron
		9,49 kg Wasser
		3,94 kg einer handelsüblichen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung: 8,0% Na_2O , 26,9% SiO_2 , 65,1% H_2O
30	Kristallisation	12 Stunden bei 90°C
	Trocknung	12 Stunden bei 100°C
	Zusammensetzung	$0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,1 \text{ SiO}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
	Kristallisationsgrad	voll kristallin
40	Calciumbindungsvermögen	110 mg CaO/g AS

45 Die Teilchengrößenverteilung des Produktes XV m lag in folgendem Bereich:

> 40 μ	= 0%
< 10 μ	= 100%
50 < 8 μ	= 99%

Teilchengrößenmaximum = 1–3 μ

Die durch Sedimentationsanalyse bestimmte Teilchengrößenverteilung der übrigen, oben beschriebenen, durch den Zusatz "m" gekennzeichneten mikrokristallinen Produkte lag in folgendem Bereich:

> 40 μ	= 0%
< 10 μ	= 85–95%
< 8 μ	= 50–95%

Teilchengrößenmaximum = 3–6 μ

Beispiele

Die in den Wasch- oder Waschhilfsmitteln der Beispiele enthaltenen salzartigen Bestandteile – salzartige

Tenside, andere organische Salze sowie anorganische Salze — lagen als Natriumsalze vor, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird. Dies gilt auch für die Fällungsverzögerer, die der Einfachheit halber mit dem Namen der entsprechenden Säuren bezeichnet sind. Die verwandten Bezeichnungen bzw. Abkürzungen bedeuten:

"ABS"

das Salz einer durch Kondensieren von geradkettigen Olefinen mit Benzol und Sulfonieren des so entstandenen Alkylbenzols erhaltenen Alkylbenzolsulfonsäure mit 10–15, bevorzugt 11–13 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette,

"HPK-Sulfonat"

ein aus hydriertem Palmkernfettsäuremethylester durch Sulfonieren mit SO_3 erhaltenes Sulfonat,

"OA + x ÄÖ" bzw. "TA + x ÄÖ"

die Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid (ÄÖ) an technischen Oleylalkohol (OA) bzw. an Talgfettalkohol (TA) ($\text{JZ} = 0,5$), wobei die Zahlenangaben für x die an 1 Mol Alkohol angelagerte molare Menge an Äthylenoxid kennzeichnen,

"NTA" bzw. "EDTA"

die Salze der Nitrilotriessigsäure bzw. Äthylendiamintetraessigsäure,

"HEDP"

das Salz der 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure,

"DMDP"

das Salz der Dimethylaminomethan-diphosphonsäure,

"CMC"

das Salz der Carboxymethylcellulose.

Die erfindungsgemäß mit Alumosilikat erzielten Waschwirkungen wurden durch Waschversuche an Lappen aus nicht ausgerüsteter bzw. pflegeleicht (= knitterarm) ausgerüsteter Baumwolle bzw. an Mischgeweben aus Polyester und ausgerüsteter Baumwolle mit einer Testanschmutzung aus Ruß, Eisenoxid, Kaolin und Hausfett (Testgewebe hergestellt von Wäschereiforschungsinstitut Krefeld) demonstriert.

Die Versuche wurden mit Leitungswasser von 16° dH teils im Launderometer, teils in einer handelsüblichen 4-kg-Trommelwaschmaschine (25 l Lauge) durchgeführt. Im Launderometer wurde jedes Gefäß mit 2 Testlappen von je 2,1 g und 2 nicht angeschmutzten Lappen des gleichen Materials von ebenfalls je 2,1 g Gewicht beschickt. Die Trommelwaschmaschine wurde mit 6 Testlappen von je 20 x 20 cm Größe und 3,8 kg nicht angeschmutztem Gewebe der gleichen Art beladen.

Die Alumosilikatkonzentrationen der Behandlungsflochten beziehen sich — ebenso wie die Alumosilikatgehalte von Waschmittelrezepturen — auf den wasserfreien Bestandteilen des Produktes (bestimmt durch einstündiges Entwässern bei 80°C); dies gilt auch für die Verwendung des Kristallbreis.

Die bei den einzelnen Versuchen angegebenen Waschzeiten beziehen sich auf die Dauer der Behandlung bei der genannten Temperatur einschließlich der Aufheizzeiten. Zum Spülen wurde kaltes Leitungswasser benutzt.

Der Wäsche der Lappen im Launderometer folgte ein

viermaliges Spülen derselben mit Leitungswasser von je 30" Dauer; bei den in einer handelsüblichen Waschmaschine durchgeführten Versuchen war der Ablauf der Wasch- und Spülgänge durch die Automatik des Waschprogramms bestimmt, wie es für das jeweils gewaschene Textilmaterial vorgesehen war. Nach Trocknen und Bügeln der Textilien wurde deren Remissionswert in einem lichtelektrischen Photometer "Elrepho" der Firma Zeiss unter dem Filter 6 (Durchlässigkeitsmaximum bei 461 nm) gemessen. Die bei den Versuchen benutzten Testgewebe hatten im Anlieferungszustand einen Remissionswert von ca. 43.

Beispiel 1

Dieses Beispiel demonstriert die Waschwirkung verschiedener, erfindungsgemäß einzusetzender Alumosilikate ohne Zusatz weiterer waschwirksamer Bestandteile.

Arbeitsbedingungen:

nicht ausgerüstete Baumwolle

10 g/l Alumosilikat

Flottenverhältnis: 1 : 12

30' bei 90°C im Launderometer gewaschen

In je einem Parallelversuch wurde die Schmutzentfernung mit Wasser ohne jeden weiteren Zusatz bzw. unter Zusatz von 5 g/l Tripolyphosphat ermittelt. Die so festgestellten "Wasser- bzw. Tripolyphosphatwerte" sind ebenso wie die anderen Werte, aus der folgenden Aufstellung ersichtlich:

Zusatz	Remission
Kein Zusatz	42,4
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$	76,8
Alumosilikat I	68,0
Alumosilikat II	66,0
Alumosilikat XIII	69,3
Alumosilikat XV*)	69,4

*) Dieses Alumosilikat wurde als Kristallbrei, allerdings nach Abdekantieren überstehender wäßriger Lösung, eingesetzt.

Beispiel 2

Zur Demonstration der Verbesserung der Waschwirkung eines alumosilikathaltigen Waschmittels — hergestellt durch Vermischen des trockenen Alumosilikates mit Perborat, einem Fällungsverzögerer und einem durch Heißerstäubung erhaltenen, die drei vorher genannten Komponenten nicht enthaltenden Waschmittelpulver — durch Zusatz von Komplexbildnern bzw. Fällungsmitteln für Calcium dienten Waschmittel folgender Zusammensetzung:

5,3% ABS
2,0% TA + 14 ÄÖ
2,8% Seife $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$
0 bzw. 4,2% Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium
45,0% Al-Silikat Ia
22,1% Perborat
2,5% $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$
1,2% CMC
1,7% MgSiO_3
2,1% Na_2SO_4

11,1% H₂O

Arbeitsbedingungen:

Ausgerüstete Baumwolle

9 g/l Waschmittel

Flottenverhältnis: 1 : 12

30' bei 90° C im Launderometer gewaschen

Die Ergebnisse sind aus der folgenden Aufstellung zu entnehmen:

Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium (als Na-Salze)	Remission
---	-----------

Kein Zusatz	64,0
Oxalsäure	68,0
Weinsäure	66,0
Citronensäure	68,5
O-Carboxymethyl-tartronsäure	74,8
O-Carboxymethyl-methyltartronsäure	75,7
Na ₅ P ₃ O ₁₀	71,0
Alanin	68,9
Glutaminsäure	72,0
Nitrilotriessigsäure	71,0
Äthylendiamin-tetraessigsäure	67,5
N,N-Dimethylamino-methandiphosphonsäure	71,0
Polyacrylsäure	69,5
Polyhydroxy-polycarbonsäure I*)	71,7
Polyhydroxy-polycarbonsäure II*)	72,0

*) Diese beiden Substanzmuster waren durch Polymerisation von Acrolein und Behandeln des Polymerisates nach Cannizzaro in Gegenwart von Formaldehyd hergestellt worden.

Mit einem Waschmittel der oben angegebenen Rezeptur, in dem der Komplexbildner bzw. das Fällungsmittel für Calcium und das Alumosilikat vollständig durch Natriumtripolyphosphat ersetzt sind, erhält man unter den obigen Waschbedingungen einen Remissionswert von 72,5.

Beispiel 3

Dieses Beispiel demonstriert die Wirkung des stufenweisen Ersatzes des in einem Waschmittel enthaltenen Triphosphats durch Alumosilikat. Die Zusammensetzung der Waschmittel lag im Rahmen der folgenden Rezeptur:

5,3% ABS
 2,0% TA + 14 ÄO
 2,8% Seife C₁₂-C₂₂
 4,2-33,4% Na₅P₃O₁₀
 45-0,0% Alumosilikat Ia
 22,1% NaBO₂ · 3 H₂O
 2,5% Na₂O · 3,3 SiO₂
 1,2% CMC
 1,7% MgSiO₃
 2,1% Na₂SO₄
 Rest H₂O

Versuchsbedingungen:
 Ausgerüstete Baumwolle
 9 g/l Waschmittel
 Flottenverhältnis: 1 : 12
 30' bei 90° C im Launderometer

Waschergebnis: siehe Tabelle

	%-Gehalt des Waschmittels an Na ₅ P ₃ O ₁₀	%-Gehalt des Waschmittels an Alumosilikat	% Remission
5	4,2	45,0	72
	8,3	39,4	72
	12,5	33,8	73
10	16,7	28,1	73
	20,8	22,5	73
	25,0	16,9	73
	29,2	11,3	73
	33,4	0	72

Beispiele 4 und 5

Diese Beispiele demonstrieren die Waschwirkung zweier erfindungsgemäßer Waschmittel an verschiedenen Textilien im Vergleich zu Waschmitteln, in denen das Alumosilikat durch Na₅P₃O₁₀ ersetzt ist. Die Waschmittel hatten folgende Zusammensetzung, wobei jeweils das erfindungsgemäße Waschmittel durch den Zusatz "e", das Vergleichswaschmittel durch den Zusatz "v" gekennzeichnet ist.

	Bestandteil des Waschmittels	Gew.-% Bestandteil beim Waschmittel			
		4v	4e	5v	5e
30	ABS	8,0	8,0	—	—
	TA + 14 ÄO	3,0	3,0	—	—
	OA + 10 ÄO	—	—	15,0	15,0
	Seife C ₁₂ -C ₂₂	3,5	3,5	3,0	3,0
35	Na ₅ P ₃ O ₁₀	33,4	2,5	10,0	3,0
	Alumosilikat Ia	—	45,0	—	27,0
	NaBO ₂ · H ₂ O ₂ · 3 H ₂ O	22,1	22,1	24,0	24,0
	Na ₂ O · 3,3 SiO ₂	2,5	2,5	10,0	10,0
40	CMC	1,2	1,2	—	—
	MgSiO ₃	1,7	1,7	—	—
	Na ₂ SO ₄	19,0	2,1	30,0	10,0
	H ₂ O	5,6	8,4	8,0	8,0

45 Waschbedingungen:
 native und ausgerüstete Baumwolle, Baumwoll-Polyester-Mischgewebe
 Waschmittel 4v und 4e: 9 g/l
 50 Waschmittel 5v und 5e: 7,5 g/l
 Flottenverhältnis: 1 : 5

Trommelwaschmaschine mit dem Waschprogramm für Kochwäsche, Maximaltemperatur 95° C

55 Waschergebnis: siehe Tabelle

	Waschmittel nach Beispiel	Remission der gewaschenen Gewebe in % native Baumwolle	ausgerüstete Baumwolle	Baumwolle-Polyester
60	4v	83	74	70
	4e	82	73	74
65	5v	82	74	74
	5e	82	73	74

Will man die gleichen Waschergebnisse erzielen wie bei Tripolyphosphat, so empfiehlt es sich, die Alumosilikatkonzentrationen der Waschflotte etwas höher zu wählen als die Triphosphatkonzentrationen der Vergleichsflotten.

Beispiel 6

Für den Einsatz in gewerblichen Wäschereien eignen sich Waschmittel der folgenden Rezepturen 6a und 6b:

Bestandteil	Gehalt in % beim Waschmittel 6a	6b
ABS	1,4	1,4
OA + 10 ÄO	7,6	7,6
Na ₂ CO ₃	18,3	18,3
Na ₂ SiO ₃	5,4	5,4
Alumosilikat XII	18,3	33,4
Na ₅ P ₃ O ₁₀	16,7	5,8
CMC	0,8	0,8
Aufheller, Na ₂ SO ₄	10,0	10,0
H ₂ O	21,5	17,3

Das Na₅P₃O₁₀ läßt sich beim Waschmittel 6a durch einen phosphorfreien organischen Komplexbildner für Calcium, beim Waschmittel 6b durch HEDP oder ein anderes, Calcium komplex bindendes Phosphonat, durch einen phosphorfreien Komplexbildner für Calcium oder durch ein nicht komplexbildendes Calciumfällungsmittel (z. B. Oxalsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure in Form ihrer wasserlöslichen Salze) ersetzen.

Unter Verwendung jedes dieser Waschmittel wurde normal verschmutzte Haushaltswäsche unter Einhalten folgender Bedingungen gewaschen:

Maschinentyp: Waschscheudermaschine von 90 kg Fassungsvermögen, beladen mit 75 kg Wäsche
Wasser: auf 5° dH enthärtetes Leitungswasser

1. Erster Waschgang:
25 g Waschmittel/kg Trockenwäsche
Flottenverhältnis: 1 : 4
9' bei 60°C

2. Zweiter Waschgang:
20 g Waschmittel/kg Trockenwäsche
0,5 g Aktivsauerstoff (als H₂O₂)/kg Trockenwäsche
Flottenverhältnis: 1 : 4
12' bei 90°C

3. Spülgänge:
2mal mit enthärtetem, 2mal mit nicht enthärtetem Wasser

In beiden Fällen war das Waschergebnis voll befriedigend.

Beispiel 7

Ein zum Waschen von stark verschmutzter Berufskleidung bestimmtes Waschmittel hat folgende Zusammensetzung:

18,0% OA + 10 ÄO

60,0% Na₂CO₃
12,0% Alumosilikat XII
5,5% O-Carboxymethyltartronsäure (Na-Salz)
1,3% CMC
0,3% Aufheller
2,9% H₂O

Beispiel 8

Bleichende Waschhilfsmittel, von denen sich das Produkt a als Zusatzmittel für Waschflotten in der gewerblichen Wäscherei, das Produkt b als in der Kälte wirksames Zusatzmittel für das Nachspülwasser eignen, haben folgende Zusammensetzung:

Bestandteil	Gew.-% Bestandteil beim Mittel nach Beispiel 8a	8b
Na ₂ BO ₂ · H ₂ O ₂ · 3 H ₂ O	36,0	18,0
Tetraacetyl-glykolluril	—	18,0
MgSiO ₃	3,6	3,6
Alumosilikat XII	31,5	31,5
Na-Citrat	7,2	7,2
Na ₂ CO ₃	15,0	15,0
Aufheller	0,3	0,3
H ₂ O	6,4	6,4

Es folgen die Rezepturen einiger weiterer, alumosilikathaltiger Waschmittel.

Waschmittelbestandteil	Gew.-% Bestandteil beim Waschmittel nach Beispiel 9	10	11	12
TA + 14 ÄO	7,0	10,3	10,7	6,8
Alumosilikat II	52,1	47,2	51,2	64,2
Na ₅ P ₃ O ₁₀	—	5,1	3,2	6,2
Natriumcitrat	7,3	—	2,1	—
EDTA	0,2	0,2	0,1	0,3
Na ₂ O · 3,3 SiO ₂	1,7	6,3	3,1	3,5
Na ₂ BO ₂ · H ₂ O ₂ · 3 H ₂ O	24,9	24,9	20,3	—
CMC	0,8	1,6	1,1	2,0
Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	6,0	4,4	8,2	17,0

Waschmittelbestandteil	Gew.-% Bestandteil beim Waschmittel nach Beispiel 13	14	15	16
HPK-sulfonat	1,0	2,6	—	1,6
ABS	4,5	4,7	7,1	—
TA + 14 ÄO	2,3	1,9	—	6,4
OA + 10 ÄO	—	—	—	4,1
Seife	2,0	1,6	3,2	—
Alumosilikat II	45,0	47,3	48,1	49,3
Na ₅ P ₃ O ₁₀	5,0	6,3	8,0	7,2
EDTA	0,2	0,9	0,2	0,2
Na ₂ O · 3,3 SiO ₂	6,5	3,7	2,6	3,4
Na ₂ BO ₂ · H ₂ O ₂ · 3 H ₂ O	25,1	26,3	22,3	22,1
CMC	1,3	0,9	1,5	1,6
Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	7,1	3,8	7,0	4,1

Wie aus den Beispielen, insbesondere aus den darin beschriebenen Versuchen ersichtlich, sind die erfindungsgemäß einzusetzenden Alumosilikate mit Kationenaustauschvermögen in der Lage, durch Binden des im Wasser und im Schmutz vorhandenen Calciums das Waschvermögen eines Waschmittels zu verbessern und das Tripolyphosphat teilweise oder vollständig zu ersetzen. Soweit die Beispielrezepturen noch Triphosphat enthalten, läßt sich dieses im Bedarfsfalle durch phosphorfreie Komplexbildner ersetzen; brauchbare Komplexbildner finden sich unter den Verbindungen der Tabelle des Beispiels 2 (Oxalsäure ist kein Komplexbildner, sondern ein Fällungsmittel).

Obwohl die Alumosilikate wasserunlöslich sind, lassen sie sich aus den gewaschenen Textilien gut ausspülen, und es kommt weder in der Waschmaschine noch in den Abwasserleitungen zu Ablagerungen.

Die in den Beispielen 1—16 beschriebenen Versuche bzw. Mittel wurden auch unter Verwendung von mikrokristallinen Alumosilikaten durchgeführt bzw. hergestellt. Dabei zeigte sich zum mindesten dann eine bessere Wirkung der mikrokristallinen Alumosilikate, wenn die miteinander zu vergleichenden Produkte dieselbe Zusammensetzung aufwiesen. Im einzelnen wurden folgende mikrokristalline Alumosilikate geprüft bzw. zur Herstellung von Wasch- oder Waschhilfsmitteln herangezogen:

beim Beispiel 1: die Alumosilikate Im, IIm und XVm

beim Beispiel 2: das Alumosilikat XIIIm

beim Beispiel 3: das Alumosilikat Im

beim Beispiel 4: das Alumosilikat XIIIIm

beim Beispiel 5: das Alumosilikat XIIIm

beim Beispiel 6: das Alumosilikat XVIIIm

Das $\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ läßt sich beim Waschmittel 6a durch einen phosphorfreien organischen Komplexbildner für Calcium beim Waschmittel 6b durch HEDP oder ein anderes, Calcium komplex bindendes Phosphat, durch einen phosphorfreien Komplexbildner für Calcium oder durch ein nicht komplexbildendes Calciumfällungsmittel (z. B. Oxalsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure in Form ihrer wasserlöslichen Salze) ersetzen.

beim Beispiel 7: das Alumosilikat IIm

beim Beispiel 8: das Alumosilikat Im

bei den Beispielen 9—12: das Alumosilikat III

bei den Beispielen 11—16: das Alumosilikat VIIm

Unter Verwendung der Alumosilikate XIXm bzw. XXm wurden die Waschmittel der folgenden Beispiele hergestellt:

Waschmittelbestandteil	Gew.-% Bestandteil beim Waschmittel nach Beispiel			
	17	18	19	20
TA + 14 ÄO	7,0	10,3	10,7	6,8
Alumosilikat XIXm	50,1	45,2	49,2	62,2
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	—	5,1	3,2	6,2
Natriumcitrat	7,3	—	2,1	—
EDTA	0,2	0,2	0,1	0,3
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{ SiO}_2$	1,7	6,3	3,1	3,5
$\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	24,9	24,9	20,3	—
CMC	0,8	1,6	1,1	2,0
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8,0	6,4	10,2	19,0

Waschmittelbestandteil	Gew.-% Bestandteil beim Waschmittel nach Beispiel			
	21	22	23	24
HPK-sulfonat	1,0	2,6	—	1,6
ABS	4,5	4,7	7,1	—
TA + 14 ÄO	2,3	1,9	—	6,4
OA + 10 ÄO	—	—	—	4,1
Seife	2,0	1,6	3,2	—
Alumosilikat XXm	43,0	45,3	46,1	45,3
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	5,0	6,3	8,0	7,2
EDTA	0,2	0,9	0,2	0,2
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{ SiO}_2$	6,5	3,7	2,6	3,4
$\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	25,1	26,3	22,3	22,1
CMC	1,3	0,9	1,5	1,6
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	9,1	5,8	9,0	8,1

Entsprechende Waschmittel wurden auch unter Verwendung der Alumosilikate XIIIm bzw. XVIIIm hergestellt.

Eine bessere Ausspülbarkeit der erfindungsgemäß einzusetzenden mikrokristallinen Alumosilikate zeigt sich vor allem an Kanten und Ecken von Bett- oder Kopfkissenbezügen sowie an Kragen und Manschetten von Oberhemden.

Patentansprüche

1. Tenside sowie wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe Gerüstsubstanzen und Bleichmittel, dabei einen wasserunlöslichen Austauschstoff zum teilweisen oder völligen Ersatz von kondensierten Phosphaten enthaltende Mittel zum Waschen und/oder Bleichen von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Phosphataustauschstoff ein feinverteiltes kristallines gebundenes Wasser enthaltendes, synthetisch hergestelltes, ein nach der in der Beschreibung angegebenen Bestimmungsmethode bei 22°C ermitteltes Calciumbindevermögen von wenigstens 50 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz aufweisendes Alumosilikat der allgemeinen Formel

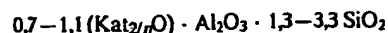


in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n , x eine Zahl von 0,7—1,5 und y eine Zahl von 1,3 bis 4 bedeuten, enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich in der Waschflotte lösliche, Calcium komplexierende und/oder fällende Verbindungen enthalten, vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Salze.

3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserunlösliche Alumosilikat ein Calciumbindevermögen bis 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz und vorzugsweise von wenigstens 100 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz aufweist.

4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserunlösliche Alumosilikat die Zusammensetzung



und insbesondere die Zusammensetzung

0,7–1,1 Na₂O · Al₂O₃ · 1,3–2,4 SiO₂

aufweist.

5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in dem wasserunlöslichen Alumosilikat der in Anspruch 1 angegebenen Formel als Kationen Natrium, Lithium, Kalium, Ammonium, Magnesium oder wasserlösliche organische Basen vorliegen.

6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserunlösliche Alumosilikat der in Anspruch 1 angegebenen Formel im Röntgenbeugungsdiagramm die folgenden d -Werte (in Å) aufweist:

124	8,6	7,0	4,1	3,68
338	3,26	2,96	2,73	2,60

oder

14,4	8,8	4,4	3,8	2,88
2,79	2,66			

7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserunlösliche Alumosilikat eine Primärteilchengröße zwischen Staubfeinheit und 100 µm aufweist.

8. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße des wasserunlöslichen Alumosilikates im Bereich von 50–1 µm liegt.

9. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße des wasserunlöslichen Alumosilikats auch unter 10 µm liegen kann.

10. Mittel nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserunlösliche Alumosilikat zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Größe von 0,01–10 µm, vorzugsweise von 0,1–8 µm, besteht.

11. Mittel nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Teilchengrößenmaximum im Bereich von 1–3 µm oder von 3–6 µm liegt.

12. Mittel nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens ein Tensid vom Sulfonat- oder Sulfattyp, vom Typ der zwitterionischen Tenside oder der nichtionischen Tenside enthalten.

13. Mittel nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Calcium komplexierende und/oder fällende Verbindungen Pyrophosphat, Triphosphat, höhere Polyphosphate und Metaphosphate, Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Carboxyalkyläther, polyanionische polymere Carbonsäuren, Phosphonsäuren bzw. Polyphosphonsäuren, vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Salze, enthalten.

14. Mittel nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie die wasserunlöslichen Alumosilikate in Mengen von 5–95 Gew.-%, vorzugsweise von 15–60 Gew.-%, enthalten.

15. Mittel nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie Gerüstsubstanzen in Mengen von 5–60 Gew.-% enthalten.

16. Mittel nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie Tenside in Mengen von 2–40 Gew.-% enthalten.

17. Mittel nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie Aktivsauerstoffverbindungen in Mengen von 10–40 Gew.-% sowie gegebenenfalls Stabilisatoren oder Aktivatoren für diese enthalten.

18. Mittel nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Zusammensetzung innerhalb der folgenden Bereiche liegt:

5–30 Gew.-% anionische und/oder nichtionische und/oder zwitterionische Tenside,
5–70 Gew.-% wasserunlösliches Alumosilikat,
2–45 Gew.-% Komplexbildner für Calcium,
0–50 Gew.-% zur Komplexbildung nicht befähigte Waschalkalien,

0–50 Gew.-% Bleichmittel und übliche Zusatzstoffe für Textilwaschmittel.

19. Mittel nach Anspruch 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Calcium komplexierenden bzw. fällenden Verbindungen gemäß Anspruch 2 in Mengen von 2–15 Gew.-% enthalten.

20. Mittel nach Anspruch 1 bis 19, gekennzeichnet durch einen Gehalt an organischen und/oder anorganischen Phosphorverbindungen in solchen Mengen, daß der Gesamt-P-Gehalt des Mittels 6 Gew.-% und vorzugsweise 3 Gew.-% nicht übersteigt.

21. Mittel nach Anspruch 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie pulverförmige bis körnige Beschaffenheit haben.

22. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zum Waschen bzw. Bleichen von Textilien nach Anspruch 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man pulverförmige wasserunlösliche Alumosilikate gemäß Anspruch 1 bis 11 mit den übrigen Bestandteilen des Mittels vermischt, und zwar vorzugsweise in ein wäßriges Gemisch der wasser- und hitzestabilen Bestandteile des Mittels einarbeitet, diese in an sich bekannter Weise trocknet und gegebenenfalls das getrocknete Produkt mit hitze- bzw. feuchtigkeitsinstabilen Bestandteilen des Mittels vermischt.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man ölige oder pastenförmige Komponenten der Waschmittel, insbesondere die nichtionischen Tenside, auf das Pulver aufsprüht.